

Figure 1. The effect of the concentration of the *Agrobacterium* suspension on the transformation efficiency of *Agrobacterium* strains. The *Agrobacterium* strains were grown in YEA medium for 24 h at 28 °C. The cell concentration of the strains was adjusted to 10<sup>8</sup> cells/ml. The cell suspension was then diluted to 10<sup>6</sup>, 10<sup>7</sup>, 10<sup>8</sup>, 10<sup>9</sup>, and 10<sup>10</sup> cells/ml. The cell suspension was then inoculated into the plant tissue. The transformation efficiency was determined by the number of transformants per 10<sup>6</sup> cells. The data are the mean of three independent experiments.

*The following is a partial English translation of exemplary portions of non-English language information that may be relevant to the issue of patentability of the claims of the present application.*

TITLE

## SILICEOUS COMPOSITE MICROPARTICLE

## CLAIMS

A composite particle comprising:  
a mother particle; and  
a plurality of child particles being attached to a surface of the mother particle,  
the mother particle being thermoplastic resin having a diameter of approximately 1 to 500 $\mu$ ; and  
the plurality of child particles being substantially spherical-shaped siliceous particles having a uniform diameter of approximately 0.1 to 50 $\mu$ ,  
wherein a ratio of diameters of the mother particle to the child particle is 8 : 1 or higher.

A gist of the present invention lies in a composite particle comprising:

a mother particle; and

a plurality of child particles being attached to the surface of the mother particle,

the mother particle being thermoplastic resin having a diameter of approximately 1 to 500 $\mu$ ; and

the plurality of child particles being substantially spherical-shaped siliceous particles having a uniform diameter

of approximately 0.1 to 50 $\mu$ ,

wherein a ratio of diameters of the mother particle to the child particle is 8 : 1 or higher.

In the composite particle, the mother particle, i.e., a nuclear part of the composite particle, is preferably formed from thermoplastic resin.

.....

An appropriate size of the mother particle is about 1 to 500 $\mu$  in diameter, preferably about 1 to 250 $\mu$ , more preferably about 1 to 100 $\mu$  in diameter.

.....

A material of the child particle is a silica-based material. The child particle may also be selected from such particles as a silica-based particle further modified with a coupling agent, and a siliceous particle, e.g., a particle of silicic acid chemical compound in which a silanol group is substituted with a alkyl group, vinyl group or the like. A diameter of the particle is generally selected from a range of approximately 0.1 to 50 $\mu$ , preferably approximately 0.1 to 1 $\mu$ . An appropriate ratio of the diameters of the mother particle to child particle is 8 : 1 or higher, preferably 10 : 1 or higher.

These two types of particles are blended by using a known mechanical blending method, so that the child particles are attached to a surface of the mother particle. Specifically, such methods include a dry-type simple blending method by a mortar grinder or the like and a high-speed rotational impact blending method by a hybridizer. Among those, the high-speed rotational impact blending method is most preferable, because with this method, the child particles can be evenly attached and fixed to

the surface of the mother particle. In the high-speed rotational impact blending method, the particles are blended and collided with each other at high speed by the hybridizer and an interaction between the mother particle and child particles are reinforced, so that the child particles are beaten into the surface of the mother particle.

.....

The particle has a wide application, and is useful in such fields as toner, separating agents for chromatography, cosmetic, medicine, testing chemicals, car wax, building materials, ceramics materials, coating materials, and print ink.

#### Example 1

Six grams of silica particles of  $0.6\mu$  with standard deviation (SD) of 1.05 in diameter and 14g of high-density polyethylene particles ("FLO-BEADS" made by Seitetsu Kagaku Co., Ltd.) of  $10\mu$  in diameter were treated with Hybridizer (NARA MACHINERY CO., LTD., model NHS-0) for five minutes at  $50^{\circ}\text{C}$ , 16,000rpm. As shown in Figs. 1(a) and 1(b), a composite particle with high sphericity, in which the silica particles were evenly attached to the surface of the resin particle, was obtained.

#### Example 2

Nine grams of the silica particles that were used in example 1 and 21g of the high-density polyethylene particles ("FLO-BEADS" made by Seitetsu Kagaku Co., Ltd.) of  $15\mu$  in diameter were treated with Hybridizer for five minutes at  $50^{\circ}\text{C}$ , 14,000rpm. As shown in Fig. 2, a composite particle with high sphericity, in which the silica particles were evenly attached to the surface of the resin particle, was obtained.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-137715

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)5月28日

C 01 B 33/12  
A 61 K 7/02  
C 08 J 3/12  
C 09 D 7/12  
G 03 G 9/08  
// G 01 N 30/48

Z  
P  
A  
Z  
PSK  
PTG  
K  
7621-2G  
7144-2H

G 03 G 9/08 3.7.5

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 シリカ質複合微粒子

⑯ 特 願 昭63-293108

⑰ 出 願 昭63(1988)11月19日

⑱ 発 明 者 小 石 真 純 北海道山越郡長万部町富野102-1

⑲ 発 明 者 服 部 英 次 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成株式会社  
総合研究所内

⑳ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

シリカ質複合微粒子

## 2. 特許請求の範囲

(1) 母粒子として粒径が約1~500μmの熱可塑性樹脂を用い、その表面に子粒子として実質的に真球状の、粒径が約0.1~50μmであり、母粒子と子粒子の粒径比が8:1以上である球径の揃ったシリカ質粒子を付着してなる複合粒子。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は樹脂粒の表面に小粒径の、好ましくはサブミクロン単位の実質的に真球の、粒子径の揃ったシリカ質粒子を付着させた複合粒子に存する。

(従来の技術)

従来、母粒子表面により小さな子粒子を付着させ複合化させることにより様々な性質を有す

るように表面を改質させることが研究されてきたが、母粒子としては、ポリエチレン、ポリスチレン、ナイロン6、ナイロン12等の合成樹脂、花粉、澱粉等、子粒子としてはポリメチルメタクリレート、チタニア、ヘマタイト、ジルコニア、ハイドロキシアパタイト、鉄粉、マイカ等が使用されていた。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明者等が、これ迄試みてきた上述の如き子粒子において、無機系のものは、実質的に真球で粒度の揃ったものが得難く、又有機系のものは、一部、同条件を満たすものはあるが、熱等の外的環境への耐性に欠ける傾向があり、結局、複合粒子として母粒子の球状形を保持したままその表面が緊密に子粒子で被覆され、しかも十分な耐性を有するものを実現することは困難であった。

本発明者らはこれらの点に鑑み鋭意検討を重ねた結果、真球状でしかも粒度分布の狭い粒の揃った小粒径の、好ましくはサブミクロン単位

のシリカ粒子を子粒子として使用することにより、耐熱性を有する複合粒子を得ることに成功した。しかも得られた粒子は子粒子であるシリカ粒子が真球状で粒度分布が狭い為に母粒子の真球を保持しており、又シリカ粒子表面のシラノール基により反応性に富み、これをアルキル化等することにより複合粒子を疎水化することもでき、また染料で着色したり様々な物質を吸着したりそれをまた分離して精製することでもできる等様々な特異な性質を有し、広範な用途を期待しうる複合粒子であることを見出し本発明に到達した。すなわち、本発明の要旨は母粒子として粒径が約1～500 $\mu$ の熱可塑性樹脂を用い、その表面に子粒子として実質的に真球状の、球径が約0.1～50 $\mu$ であり、母粒子と子粒子の粒径比が8:1以上である球径の揃ったシリカ質粒子を付着してなる複合粒子に存する。

本発明の複合粒子は、母粒子すなわち核になる部分としては熱可塑性合成樹脂が望ましく、

化合物等の粒子等の、シリカ質を主体とした粒子が用いられる。大きさは通常粒径約0.1～50 $\mu$ の範囲から、より好ましくは約0.1～1 $\mu$ の範囲から選択される。母粒子と子粒子の粒径の割合は8:1以上、好ましくは10:1以上が適当である。

これら二種の粒子は、既知の機械的混合方法により混合して、子粒子を母粒子表面に付着させる。具体的には、自動乳鉢等による乾式単純混合法、ハイブリダイザーによる高速気流中衝撃法等があるが、高速気流中衝撃法、すなわちハイブリダイザーにより高速で粒子を混合、衝突させることによって母粒子、子粒子間の相互作用を強め、母粒子表面に子粒子を打ち込む方法が、母粒子表面に均一に子粒子を付着、固定化することができ、望ましい。このようにして得られた複合粒子は、更にカップリング剤等で処理し表面を改質することも可能であり、また、シリカ粒子表面のシラノール基により反応性に富む為、染料で着色したり、分離剤として使用

具体的にはポリエチレン、ナイロン、塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂等通常の熱可塑性樹脂の粒子が扱い易く付着容易であるがその他にも子粒子であるシリカ粒子を付着・固定化させ得る限り広い種類の中から選択してよい。大きさは粒径が約1～500 $\mu$ のものが適当であるが約1～250 $\mu$ 特に約1～100 $\mu$ のものが好ましい。また、本発明で使用する子粒子としては小粒径の、好ましくはサブミクロンオーダーの、真球状で粒度分布の狭い粒の揃った粒子で、例えば標準偏差が1.1以下、より好ましくは1.05以下である場合には非常に表面の均一に揃ったより真球度の高い複合粒子を得ることができるが、望んでいる複合粒子の表面の状態により適当な粒度分布のシリカ質粒子を用いることができる。また子粒子の材質としてはシリカを主体としているか、このようなシリカ粒子を更にカップリング剤で改質したものや、シラノール基がアルキル基、ビニル基等により置換されたケイ酸

することも可能である。更に、母粒子の球状を保持しており、又表面に反応性がある等の性質の為に、トナー、クロマト用分離剤、化粧品、医薬、検査試薬、カーワックス、建築材料、セラミックス材料、塗料、印刷インキ等の分野で有用であり、応用範囲の広い粒子である。

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが本発明の要旨を越えない限り本発明はこれに限定されるものではない。

#### 実施例 1

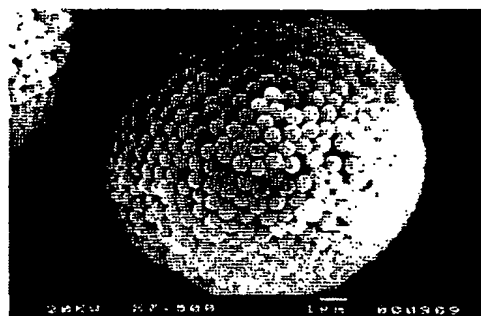
球径が0.6 $\mu$ 、標準偏差が1.05のシリカ粒子6g及び球径が10 $\mu$ の高密度ポリエチレン粒子(製鉄化学工業製"フロービーズ")14gをハイブリダイザー(奈良機械製作所NH S-0型)で、50℃、16,000rpmで5分間処理した。第1図(a)～(b)のような、樹脂粒子の表面に一緒にシリカ粒子の付着した真球度の高い複合粒子を得た。

#### 実施例 2

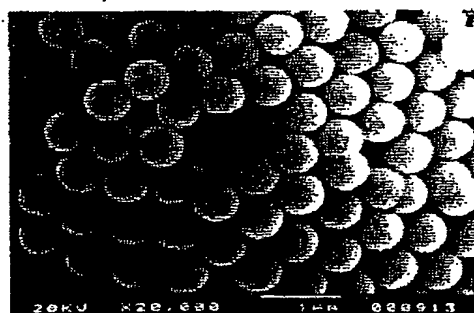
実施例 1 で使用したシリカ粒子9g及び球径

特開平2-137715(3)

第1図(a)



第1図(b)



が15 $\mu$ の高密度ポリエチレン粒子(製鉄化学製"フロービーズ"21gをハイブリダイザーで50℃、14,000rpmで5分間処理した。第2図のような、樹脂粒子の表面に一様にシリカ粒子の付着した真球度の高い複合粒子を得た。

〔発明の効果〕

本発明により、特異な性質を有し、応用分野の広い複合粒子を得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は本発明の複合微粒子の粒子構造の顕微鏡写真を示した図面である。

出願人 三菱化成株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一 他1名

第2図

